

Спеціальні та комбіновані методи

УДК 546.831:546.842

Л.В. ШПИЛЬОВИЙ, канд. техн. наук

(Україна, Маріуполь, ТОВ "Азов-Мінералтехніка"),

В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, д-р техн. наук

(Україна, Харків, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"),

К.Л. ШПИЛЬОВИЙ

(Україна, Маріуполь, ТОВ "Азов-Мінералтехніка")

РОЗВИТОК В УКРАЇНІ ПРОМИСЛОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РОЗДІЛЕННЯ ЦИРКОНІЮ І ГАФНІЮ

Постановка проблеми і стан її вивчення. Розділення досить близьких за властивостями хімічних елементів – цирконію і гафнію, що зустрічаються цирконових рудах, вперше здійснили Дірк Костер та Дьордь де Хевеші [1]. Але промислове застосування процесів розділення цирконію і гафнію розпочалося лише з середини ХХ ст. в зв'язку з розвитком атомної енергетики та атомних озброєнь (особливо військово-морських) в індустріально розвинутих країнах. При здійсненні ланцюгових реакцій ядерного розпаду необхідний цирконій з мінімальним вмістом гафнію. Цирконій, як і гафній, мають унікальні атомно-фізичні властивості, які дозволяють широко використовувати ці метали в ядерній енергетиці. Із всіх конструкційних металів з високою жаростійкістю та корозійною стійкістю цирконію притаманна найменша величина поперечного перетину захоплення теплових нейтронів ($0,18 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$), а гафнію – найбільша – $105 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Унікальна властивість очищеного від гафнію цирконію – пластичного, ковкого, жаростійкого, тугоплавкого, корозійностійкого металу майже повністю пропускати нейтрони, – зумовила зростання його виробництва в 1950-х роках. Очищений від гафнію металічний цирконій використовується в окремих конструктивних елементах ядерних реакторів, але в основному в якості оболонки, яка захищає ядерне паливо (уран, плутоній) від контакту з теплоносієм. Як відомо, уранове паливо поміщають в порожнисті труби, які називають тепловіділяючими елементами (ТВЕЛ). Із усіх відомих металів для оболонок ТВЕЛів був обраний надчистий, очищений від гафнію цирконій, як такий, що майже повністю пропускає нейтрони.

Гафній же, навпаки, маючи високий показник величини захоплення теплових нейтронів та володіючи високою жаростійкістю, став широко використовуватися як захисний матеріал в атомних реакторах у вигляді стрижнів, за допомогою яких керують тепловою реакцією. Використовується гафній і в захисних пристроях ядерних реакторів від нейтронного опромінення.

У 1950 році у США – найбільшому виробникові цирконію і гафнію, – було вироблено лише 9 т цирконію та декілька кілограмів гафнію реакторної чистоти. Та вже в 1959 році обсяги виробництва досягли 1350 т і 30 т, відповідно [2].

Опубліковано кілька оглядів, присвячених питанням промислового розділення цирконію і гафнію [3-5] та питанням історії становлення і розвитку цієї

технології, в тому числі і радянських дослідників [6, 7]. Вітчизняні дослідження цього питання вельми рідкісні [2].

Метою цієї роботи є дослідження внеску Донецького хіміко-металургійного заводу (ДХМЗ) в становлення і розвиток промислової технології розділення цирконію і гафнію в Україні, введення у науковий обіг фахового середовища результатів цих досліджень.

Виклад основного матеріалу. В повоєнні роки Донецький ХМЗ (до 1958 року – Жданівське цирконове рудоправління) був єдиним в СРСР виробником цирконового концентрату, діоксиду цирконію та його хімічних сполук, а також металічного цирконію. Основних споживачів на той час влаштовувала чистота цирконію, в тому числі присутність в ньому гафнію.

Потреба в металічному цирконію, очищеному від гафнію, яка з'явилася на початку 1950-х років у зв'язку з розвитком атомної техніки, стала поштовхом для широких наукових досліджень проблеми розділення цирконію і гафнію. Розробка економічних і простих технологічних процесів розділення цирконію і гафнію з супутнім отриманням гафнію та його сполук у чистому вигляді стала актуальним завданням для світової промисловості.

На початку 1950-х років гафній в СРСР вироблявся в незначній кількості в Українському філіалі державного інституту рідкісних металів (Укрдірідмет, м. Одеса) і коштував дуже дорого – близько 200 карбованців за один грам металу [7].

Супутнє вилучення гафнію із цирконового концентрату при виробництві чистого діоксиду цирконію на ДХМЗ мало зробити гафній доступним і дешевим матеріалом.

Розділення близьких за властивостями цирконію і гафнію протягом довгого часу, з моменту відкриття гафнію, залишалося однією з найскладніших проблем хімії і технології рідкісних елементів. Для вирішення цієї проблеми до середини 1950-х років було запропоновано багато способів, та жоден з них не був придатним для ефективного промислового використання. Такі відомі методи як дробова кристалізація, дробове осадження, та інші – дозволяли отримати досить повне розділення цирконію і гафнію лише в результаті численних повторюваних операцій [18].

При розділенні методом дробової кристалізації використовують порівняно невеликі відмінності в розчинності окремих сполук цирконію та гафнію: оксихлоридів або оксидбромідів, подвійних оксалатів, сульфатів або флуоридів – з амонієм або калієм [8]. Системи, що містять подвійні флуориди – флуорцирконати (-гафнати) калію і амонію, – були першими застосовані для розділення цирконію та гафнію. При дробовій кристалізації флуорцирконатів калію чи амонію солі гафнію, як більш розчинні, концентруються в маточних розчинах, а солі цирконію – в кристалах, що поступово очищуються від гафнію. Для отримання чистого гафнію із звичайної сировини необхідно провести декілька со-

тень перекристалізацій. За розробленим в СРСР методом виробництва реакторного діоксиду цирконію і концентратів гафнію [9] перекристалізацією флуорцирконату калію (ФЦК) тонкомелений цирконовий концентрат спікають з кремнефлуоридом калію при температурі 650-700 °С; спечений продукт подрібнюють і вилуговують ФЦК слабкою соляною кислотою при 85 °С, та дають відстоятися. З освітленого розчину при охолодженні кристалізується сіль K_2ZrF_6 , що містить домішки 1,5-2,5% K_2HfF_6 ; віджаті і промиті водою кристали подаються на дробову перекристалізацію. Проводять по протиструминній схемі 16-18 стадій перекристалізації. Гафній концентрується в маточниках, а цирконій – в кристалах.

На ДХМЗ дослідні роботи по отриманню діоксиду цирконію (ZrO_2), очищеного від гафнію, за описаним способом багаторазової перекристалізації проводилися вперше у 1953 році. Було виконано два паралельних досліди. Після сьомої перекристалізації вміст гафнію в діоксиді цирконію складав 0,12%; після дев'ятої – 0,11%. Отримали 34,5 кг ZrO_2 , очищеного від гафнію [10]. В грудні 1953 р. з цього діоксиду випустили першу партію (17,760 кг) порошку металічного цирконію (під маркою М-43) із зниженим вмістом гафнію (0,17%).

У 1954 р. відповідно до Постанови Ради Міністрів СРСР від 11.02.1954 р. за № 259-124 сс та наказу Міністра кольорової металургії на ДХМЗ покладалося завдання отримати 100 кг металічного цирконію з вмістом Zr 99,6% та Hf – не вище 0,2%.

На ДХМЗ була створена дослідна установка для отримання очищеного від гафнію діоксиду цирконію методом дробової кристалізації флуорцирконату калію (ФЦК). На цій установці було вироблено 55,7 кг металу з вмістом Zr = 99,7% та Hf = 0,11% [10].

У липні 1954 року на підприємстві введена в дію друга дослідна установка, призначена для виробництва особливо чистого діоксиду цирконію з вмістом гафнію не вище 0,03%. ФЦК для очищення від гафнію піддавався 16-20 перекристалізаціям. Очищений від гафнію, він осаджувався аміаком і у вигляді гідрооксиду відмивався від флуористих солей. Гідроксид підсушувався та прожарювався. Маточні розчини від попередніх партій передавалися на наступні перекристалізації. Останні дві перекристалізації проводилися на дистильованій воді.

Перші маточні розчини випарювалися і піддавалися кристалізації. Кристали ФЦК об'єднувалися з технічними кристалами, а маточний розчин осаджувався аміаком. Гідрооксид цирконію з вмістом гафнію до 10% віджимався та складавався.

При перевірці методу, запропонованого інститутом ГИРЕДМЕТ (м. Москва), спочатку не виникало особливих труднощів відносно вилучення гафнію з ФЦК. Але, починаючи з 63-ї партії, вміст гафнію різко зріс і досягнув 0,14%. Це пояснювалося тим, що маточні розчини при тривалому обігу в циклах перекристалізації збагачуються гафнієм. Виведення з обігу перших та других маточників, та через сім циклів – третіх, було недостатнім [10].

Спеціальні та комбіновані методи

Осадження гідрооксиду цирконію велося спочатку при концентрації 80 г/л K_2ZrF_6 згідно інструкції, розробленої Пепеляєвою Е.А. (ГИРЕДМЕТ). При цій концентрації гідрооксид цирконію відмивався від флуору через 110-120 промивок (15-20 днів). До інструкції внесли зміни: концентрація прийнята 20 г/л K_2ZrF_6 , введена періодична промивка гідрооксиду 0,5% аміачною водою. Кількість промивок при цьому скоротилася до 25-30. Вміст флуору коливався в межах 0,2-0,3%.

Сушка та прожарювання гідрооксиду цирконію проводилися в сушильній шафі і лабораторній муфельній печі при 800 °С протягом шести годин. Чорновий "гафнієвий концентрат" з вмістом HfO_2 7-11% через відсутність технології його подальшої переробки складався у вологому стані.

На виробництво особливо чистого діоксиду цирконію витратили 4 т спеченого матеріалу, отриманого бригадою ГИРЕДМЕТ та ДХМЗ. З цієї кількості вироблено 1050 кг ФЦК, з яких 530 кг піддали перекристалізації. Отримано 397 кг очищеного від гафнію ФЦК, з якого вироблено 115,6 кг особливо чистого діоксиду цирконію:

Вміст, %						
HfO_2	Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	CaO	F	в.п.п.
0,025	0,027	0,01	0,26	сліди	0,24	0,12

Вихід металу в перші місяці роботи був низьким через великі втрати. Рекомендована ГИРЕДМЕТ технологія не була доопрацьованою. З часом вихід металу зріс і складав за операціями:

- вихід із концентрату в спечений продукт – 78%;
- вихід при очищенні від гафнію – 76%
- вихід при осадженні, промиванні і прожарюванні – 88%
- загальний вихід – 34%.

Тоді ж (1954 р.) на ДХМЗ вироблявся метал з діоксиду, отриманого методом хроматографії (адсорбційним). Адсорбційний метод, в основу якого покладено принцип вимивання великої кількості цирконію в хроматографічній колонці, був розроблений Хансеном і Гуннаром в 1949 році [11]. Помічено, що силікагель поглинає з розчину чотирихлористого цирконію і гафнію в метанолі переважно гафній. Переважне поглинання гафнію є дуже помітним, що дає можливість добре розділяти ці метали в колонці.

Виробництво очищеного від гафнію оксиду цирконію на ДХМЗ адсорбційним методом розпочалося ще в 1953 році [10] і складалося з двох технологічних процесів: хлорування вихідної сировини та хроматографічне очищення хлориду цирконію від гафнію з наступним отриманням чистого діоксиду, а також супутнім отриманням 7-10%-го гафнієвого концентрату. Досвід роботи відділення хлорування в 1953 році показав, що запропонована ГИРЕДМЕТ конструкція печі хлорування та конденсаційної системи далеко не забезпечувала нормальної, безперебійної роботи. У січні-лютому 1954 року фахівцями заводу розроб-

лено проект та змонтовано піч нової конструкції, а також частково змінена система конденсації. Нова піч хлорування була розрахована на безперервний режим хлорування. Досвід її експлуатації показав, що піч перестала лімітувати роботу відділення хроматографічного очищення. Вона дозволяла отримувати 260 кг хлориду щомісяця (або 51,6 кг чистого діоксиду), що перевищувало можливості хроматографічного відділення в переробці хлориду. Сировиною для виробництва хлориду цирконію були діоксид цирконію, цирконовий концентрат знезалізнений, та баделеїт. Всього за час роботи відділення хлорування отримано 477,5 кг хлориду цирконію. Вилучення складало 77%, що на 8% (абс.) перевищувало показники 1953 року.

Відділення адсорбції стало до ладу тільки в середині квітня через його непристосованість для роботи в зимовий час. До середини липня відділення було оснащено чотирма скляними агрегатами, які склалися з 16 скляних труб діаметром 78 мм, та довжиною три метри кожна. Потужність відділення, яка складала в 1953 році 11 кг очищеного діоксиду на місяць, в 1954 р. досягла 20 кг за рахунок зростання вмісту ZrO_2 в розчинах, що йшли на очищення, з 3 до 4,5 кг, при попередній нормі завантаження силікагелю – 27 кг. Але стабільності в роботі відділення хроматографії ще не було – ступінь очищення та вилучення коливалися через нестабільність адсорбційної ємності силікагелю. Укрдірідмет (м. Одеса) рекомендував застосовувати силікагель марки АСМ як такий, що мав на той час найбільшу адсорбційну ємність. На ДХМЗ були проведені дослід з силікагелем марки АСМ та АСК, але позитивних результатів з очистки не отримали. Практика роботи показувала, що необхідна методика для визначення адсорбційної ємності силікагелю перед його завантаженням в агрегати. Методика *Укрдірідмету* не відповідала потребам виробництва, так як не давала кількісної характеристики адсорбційної ємності.

У середині липня 1954 р. на заводі зібрали та запустили в роботу агрегат з вініпластових труб. Агрегат складався з трьох труб діаметром 125 мм, довжиною 2,8 м. Перші дослід на новому агрегаті не дали позитивних результатів. Вилучення, а отже і продуктивність агрегату, були дуже низькими.

За рік роботи дослідної установки вироблено 86,842 кг ZrO_2 з середнім вмістом гафнію 0,11%. Одночасно отримали 2,5 кг 15%-го гафнієвого концентрату. Вилучення при хлоруванні складало 77%, а при переробці хлориду до очищеного діоксиду – 37,5% [10].

Для стабільного забезпечення сировиною зростаючого випуску порошку цирконію, очищеного від гафнію, необхідно було до 1 травня 1955 року пустити в експлуатацію на ДХМЗ дослідний цех. Протягом року треба було уточнити порядок виведення маточних розчинів, оптимальні умови проведення операцій осадження та промивання гідрооксид у цирконію, освоїти випуск гафнієвого концентрату з технічного гідрооксиду.

Та пуск дослідного цеха було зірвано, план року по виробництву порошку М-43 не виконано. За 1955 рік вироблено лише 357,7 кг особливо чистого діоксиду цирконію з середнім вмістом:

Вміст, %						
HfO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	CaO	F	п.п.п.
0,035	0,012	0,01	0,21	сл.	0,16	0,23

Дослідні роботи в 1955 році з отримання гафнієвого концентрату проводилися в двох напрямках. За схемою, розробленою ГИРЕДМЕТ, концентрат отримували наступним чином: перші і другі маточні розчини, отримані в результаті перекристалізації ФЦК, випарювалися до 1/6 вихідного об'єму. Гарячий розчин зливався на кристалізацію. Кристали ФЦК, отримані в результаті кристалізації, об'єднувалися з товарним ФЦК, а маточні розчини осаджувалися водним розчином аміаку. Віджатий гідрооксид з відомим вмістом суми (Zr+Hf) вважався готовою продукцією. За час роботи дослідної напівпромислової установки з виробництва особливо чистого діоксиду з липня 1954 року з відходів вироблено 103,7 кг гафнієвого 5%-го концентрату.

За схемою фахівців ДХМЗ (Шапіро А.І., Долгушин Д.С.) концентрат гафнію у вигляді сульфат-цирконілу отримували наступним чином: технічний гідроксид цирконію, отриманий осадженням маточних розчинів, розчинявся у сірчаній кислоті. У відфільтрований розчин знову вводили сірчану кислоту для висолювання кристалів сульфат-цирконілу.

У деяких випадках кристали розчинялися і осаджувалися розчином аміаку. Досліди показали, що лише у 25% випадків вміст гафнію в концентраті перевищував 5%. Укрдірідмету була відправлена дослідна партія концентрату у вигляді сульфат-цирконілу з вмістом гафнію більше 3,5%. В такому вигляді концентрат був більш придатним для наступної переробки.

Для вдосконалення технології виробництва особливо чистого діоксиду на підприємстві проводилися дослідні роботи. Так, було доведено, що накопичення домішок не відбувається при перекристалізації лише в тому випадку, якщо вивід третіх маточників здійснювати через три цикли на четвертий (за інструкцією ГИРЕДМЕТ – через шість, на сьомий).

Досліди по уточненню оптимального температурного режиму охолодження розчинів показали, що при кінцевій температурі охолодження 16-24 °С вміст гафнію в перекристалізованому флуорцирконаті калію не перевищував 0,02–0,05%.

Визначали також оптимальну концентрацію розчинів ФЦК, які направляються на осадження. Відмивка особливо чистого гідрооксиду від солей флуору була найтривалішою операцією. Тому були проведені дослідні роботи по отриманню гідрооксиду з менш концентрованих розчинів – 10 г/л та 5 г/л K₂ZrF₆. У зв'язку з отриманими позитивними результатами з червня місяця концентрація ФЦК, який йшов на осадження, знижена до 10 г/л.

У відповідності з наказом Міністра кольорової металургії № 7-сс від 23.01.56 р. підприємство мало виробити 50 кг гафнію в 5%-му концентраті. Було випущено 51,38 кг гафнію. Діоксид цирконію, очищений від гафнію, вироблявся дослідним цехом в промислових масштабах. Він відрізнявся тим, що міс-

тив в помітній кількості калій. В 1955 році, коли діоксид вироблявся в невеликих обсягах на напівпромисловій дослідній установці, відмивання гідроксиду цирконію від флуору здійснювалось великою кількістю дистильованої води 30-ти кратною декантацією. Введений в дію в 1956 р. дослідний цех здійснював відмивання 4-кратною аміачною репульпацією. В результаті діоксид хоч і містив флуор в межах внутрішніх кондицій, але не був вільним від калію.

З травня 1956 р. спеціалістами ДХМЗ разом з бригадою ГИРЕДМЕТ виконані роботи з опробування апаратури, відпрацювання технологічної схеми виробництва особливо чистого діоксиду в дослідному цеху. Виявилася непридатність значної частини обладнання та окремих вузлів установки. Була проведена кропітка робота по заміні обладнання, комунікацій.

Супутнє вилучення гафнію здійснювалося протягом всього року. В результаті отримано 58,95 кг гафнію (з них товарного 23,07 кг) в 5% концентраті. Отримано 12 366 кг особливо чистого діоксиду цирконію з вмістом гафнію менше 0,05%.

Разом з ІОНХ АН УРСР (проф. Шека І.А.) фахівцями підприємства проведені досліді по осадженню особливо чистого гідрооксиду розчином NaOH для повнішого відмивання від флуору. Отримали кращі результати по вмісту флуору, ніж при осадженні аміаком. Але вміст кремнію при цьому виріс у 4-4,5 рази проти допустимого рівня за технічними умовами.

Для скорочення тривалості упарювання та економії пари маточні розчини після перекристалізації випарювалися до 0,25 вихідного об'єму, після чого вводився хлористий калій. Після усереднення і відстоювання з упареного розчину кристалізацією виділявся ФЦК. Вторинні маточні розчини оброблялися аміаком з отриманням гафнієвого концентрату із вмістом до 7% Hf_2O [10].

У 1957 р. наказом Міністра кольорової металургії Донецькому ХМЗ разом з ГИРЕДМЕТ, ДСП-1 та МИТХТ ім. Ломоносова (м. Москва) запланована організація в напівпромислових умовах супутнього вилучення гафнію при переробці цирконієвих концентратів, і отримання зразків гафнію. Планувалося отримати багаті гафнієві концентрати (можливо і HfO_2) на йонообмінній установці по методу ГИРЕДМЕТ.

Метод йонного обміну першими описали Стріт і Сіборг [12] в 1948 році. Розділення цирконію і гафнію цим методом базується на різній здатності іонів цих елементів адсорбуватися на йонообмінних смолах. В водних розчинах цирконій і гафній присутні у вигляді катіонів або входять до складу комплексних аніонів. Внаслідок цього для розділення можна використовувати як катіонообмінні, так і аніонообмінні смоли.

Завдяки поєднанню цінних властивостей, притаманних синтетичним смолам – висока обмінна ємність, хімічна та фізична стійкість, швидкоплинність та оборотність обмінних реакцій, – відбулося швидке розширення сфер застосування йонообмінних реакцій. Виявилася перспективність методів йонного обміну завдяки їх принциповій простоті, та можливості організації безперервного процесу. Особливо широке застосування з цього часу у всіх галузях науки і техніки знай-

шов іонний обмін на катіонообмінних синтетичних смолах. Йонообмінним методом можна було отримати за одну операцію чистий цирконій і чистий гафній, але вилучення металів було невисоким. Цей метод був малопродуктивним.

Процес йонного обміну на синтетичних смолах вітчизняного виробництва вивчався в ряді робіт [13-15]. Але результати робіт показали малу придатність вітчизняних катіонітів, які були на той час, для розділення цирконію та гафнію. Причина – недостатня обмінна ємність та мала селективна здатність їх по відношенню до іонів цирконію і гафнію.

У кінці 50-х років на вітчизняному ринку з'явилися нові катіонообмінні смоли, наприклад КУ-2, на яких отримані задовільні результати при розділенні рідкісних земель, цирконію, гафнію та інших елементів.

Процес аніонного обміну вивчався на той час мало, так як лише в середині 50-х років з'явилися непогані аніоніти.

У 1958 році на ДХМЗ була змонтована установка для виробництва діоксиду гафнію йонообмінним методом за технологічною схемою ГИРЕДМЕТ. В технології застосовувалась катіонообмінна смола КУ-2. В грудні 1958 р. проведено один цикл та отримано 43,9 грами HfO_2 з вмістом 99,5%. Пряме вилучення в діоксид складало 58% від вихідного [10].

У жовтні–листопаді 1958 р. разом з бригадою ІОНХ АН УРСР під керівництвом проф. Шеки І.А. проводилася робота по отриманню багатих концентратів з вмістом 50-60% гафнію (по відношенню до цирконію) куперферононим методом. Куперферононий метод виявився мало придатним як окремий метод виробництва сполук гафнію, але став хорошим доповненням йонообмінного методу в якості попередньої операції.

Дослідним цехом в 1958 році вироблено 15597,4 кг особливо чистого діоксиду цирконію з вмістом гафнію менше 0,05%. В якості супутньої продукції отримано 45 кг товарного гафнію в 5%-му концентраті.

У 1959 році разом з інститутами ГИРЕДМЕТ, ЦНИГРИ, ІОНХ УРСР, МИТХТ ім. Ломоносова, МИКМ ім. Калініна, УПИ (м. Свердловськ) проводилася науково-дослідна робота по створенню, вдосконаленню і освоєнню технології розділення цирконію і гафнію екстракцією, йонообмінним і куперферононим методами.

Екстракція неорганічних речовин – це процес вилучення кислот і сполук металів в органічні розчини, що не змішуються з водою, незалежно від умов, необхідних для здійснення цього процесу, та характеру сполук, що утворюються в органічній фазі. Екстракція дозволяє отримати дуже чисті продукти та є високопродуктивним безперервним процесом, що легко контролюється і управляється.

Для розділення цирконію і гафнію успішним виявилось застосування три-і-бутилфосфату (ТБФ), який раніше знайшов місце в промисловому розділенні продуктів ядерного поділу і отриманні радіоактивних ізотопів [16]. Метод екстракції ТБФ вперше розробили і застосували в промисловості у Франції завдяки виявленню властивостей цирконію екстрагуватися н-трибутилфосфатом з роз-

чинів нітрату і хлориду цирконілу, що містять домішки. Екстракції піддавалися азотнокислі розчини. ТБФ розбавлявся уайт-спіритом та містив 50% ТБФ і 1,6 моль/л HNO_3 . Склад водної фази був 6 М по нітрат-йону та 2,5 М по азотній кислоті. Цирконій, що перейшов в органічну фазу, містив 0,1% HfO_2 (вміст у вихідному – 2%). Автори проводили додаткове очищення промиванням органічної фази сумішшю 2,5 М розчину HNO_3 та 3,5 М розчином нітрату натрію.

Дослідження екстракції азотнокислих розчинів цирконію (гафнію) газовими та бензольними розчинами ТБФ проводилося в Академії Наук УРСР [17]. За одну екстракцію було досягнуто збіднення розчинів гафнієм в 10-12 разів та збагачення гафнієм окису, виділеного з водної фази, в 2-3 рази. Вивченням умов розділення цирконію і гафнію з застосуванням ТБФ займалися різні організації, де також отримані були позитивні результати. Але промислове використання цього методу стримувалося дефіцитністю та високою вартістю ТБФ.

У 1960 році на ДХМЗ змонтована та успішно випробувана установка для виробництва діоксиду цирконію, очищеного від гафнію, методом екстракції ТБФ. В наступні роки в цехах заводу проводились дослідні роботи з метою вдосконалення апаратурних схем технологічних процесів, та підвищення техніко-економічних показників у виробництві ФЦК і діоксиду цирконію, очищеного від гафнію.

Дослідна робота по розділенню цирконію і гафнію куперфероновим способом за методикою ІОНХ АН УРСР показала, що можливо отримати гафнієвий концентрат з вмістом HfO_2 40-50%. Переробка куперферового концентрату йонообмінним методом за методикою ГИРЕДМЕТ дозволила отримати концентрат з вмістом HfO_2 майже 60%.

Проводилися також роботи по розділенню цирконію та гафнію йонообмінним методом за методикою Одеського філіалу ІОНХ АН УРСР. Отримані багаті гафнієві концентрати, але HfO_2 отримати не вдалося. Вдосконалення цього методу розділення цирконію і гафнію за методикою ГИРЕДМЕТ дозволило отримати діоксид гафнію з вмістом понад 99% [10].

Проводилися дослідні роботи по отриманню чистого HfO_2 методом висолювання NaCl .

У 1961-62 рр. на підприємстві проводилися НДР по розділенню цирконію та гафнію екстракційним методом. В напівпромислових дослідках отримано концентрат з вмістом HfO_2 від 35-40 до 90-98%.

У 1962 році проводилися випробування екстракційного способу виробництва ZrO_2 та HfO_2 на дослідно-промисловій установці, розробленій МИТХТ (м. Москва). Було вироблено 3462 кг особливо чистого діоксиду цирконію з очищених кристалів ФЦК. Вироблено також 31,9 кг HfO_2 з вмістом 84,2% з 5%-ого гафнієвого концентрату.

Вперше в цьому році з 60%-го гафнієвого концентрату вироблено 15,2 кг діоксиду гафнію з вмістом HfO_2 – 84,2%.

У 1963 р. на заводі продовжувалося виробництво ФЦК, очищеного від гафнію, як сировини для виробництва особливо чистого діоксиду цирконію, а та-

кож збагачений по гафнію (5-10%) гідрооксид цирконію, з якого йонообмінним способом отримували HfO_2 та оборотний продукт – гідрооксид цирконію. Гафнієві концентрати перероблялися на HfO_2 – сировину для виробництва металічного гафнію. Дослідний цех № 2 заводу випускав багатий концентрат гафнію (60%) та діоксид цирконію, очищений від гафнію. Ця продукція вироблялася екстракцією із хлороксиду цирконію та слугувала сировиною для виробництва HfO_2 і металічних порошків цирконію і гафнію. Отримано 268 кг 60%-ого концентрату гафнію та 5249,4 кг діоксиду цирконію, очищеного від гафнію. З концентратів з вмістом 60-70% HfO_2 (в суміші з $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$) отримано 4,6 кг HfO_2 .

У 1963 році було завершено промислове впровадження технології виробництва багатого концентрату гафнію екстракцією трибутилфосфатом з азотно-соляних розчинів, і особливо чистого діоксиду цирконію. Освоєна технологія була більш економічною в порівнянні з технологією йонообмінного розділення Zr і Hf з бідних концентратів, та флуорцирконатного методу очистки цирконію від гафнію. Річна економія склала 58,8 тис. руб.

Дослідницька робота колективу заводу, його співпраця з науково-дослідними організаціями по вдосконаленню виробництва не припинялася до його зупинки в 1979 році. Так, в 1964 році виконана НДР "Розробка технології екстракційного розділення металів в сірчанокиислому середовищі". Мета роботи – перевірка можливості використання інших видів сировини і виробничих розчинів для екстракції, очищення промислових продуктів від домішок титану і алюмінію, освоєння безперервного процесу екстракції.

Перевірка лабораторних досліджень по знефлуоренню гідрооксиду у виробничих умовах дала позитивні результати. Після сульфатизації отримано хлороксид з вмістом суми оксидів Zr і Hf 36%. Діоксиду гафнію в цій сумі було близько 5%, іонів флуору 0,05%. На ящикових екстракторах відпрацьовані операції насичення органіки азотною кислотою протитечійним методом – було проведено протитечійне збагачення твердофазних рафінатів.

Заміна розчинника о-ксилолу гасом в екстракційному виробництві 60%-го гафнієвого концентрату досліджувалася з метою вивчення можливості застосування гасу як розчинника, його впливу на коефіцієнт розділення Zr та Hf , та витрат азотної кислоти. Застосування гасу значно зменшувало токсичність органіки, дещо покращувало розділення металів, та обумовлювало економію азотної кислоти, і взагалі витрат. Технологія впроваджена у виробництво 60%-го гідрооксиду гафнію екстракційним способом.

На підприємстві вивчалися також методи збагачення гідрооксиду гафнію. За одним з них збагачення здійснювалося безпосередньо з 60%-го гідрооксиду гафнію шляхом твердофазної екстракції при $T:P = 1:4$ та кислотності органіки 130 г/л. Вдалося довести вміст гафнію таким шляхом до 90% в сумі окислів.

За іншим способом з 60%-го гідрооксиду отримували хлороксид, який потім збагачували шляхом твердофазної екстракції. Збагачення проходило до 92-94% HfO_2 з сумою оксидів до 100 г/л. Цей рафінат шляхом протитечійної екстракції на ящикових екстракторах легко доводився до 99% HfO_2 .

У 1965 році перевірено декілька варіантів технологічних схем з метою визначення оптимальних режимів виробництва багатого гафнієвого концентрату. Перевірена можливість промивки органічної фази сірчаноокислими розчинами, повне "висолювання" в органічну фазу суми діоксиду цирконію та гафнію різними хлоридами, можливість роботи з більш концентрованими ТБФ в розчиннику.

У 1965 році була повністю освоєна технологія безперервного протічній збагачення гафнієвих концентратів на ящикових екстракторах. Виробництво HfO_2 в 1966 році здійснювалося цехом №1 переробкою гафнієвого концентрату йонообмінним методом:

- гафнієвий концентрат розчинявся сірчаною кислотою в сталевому реакторі з гумовим футеруванням;
- йонообмінне розділення металів в 5-ти вінілпластових колонах діаметром 0,3 м та висотою 3 м, заповнених катіонітом КУ-2;
- очищення гідрооксиду гафнію від домішок та прожарювання в трьох лабораторних муфелях.

Виробництво гафнієвого концентрату полягало в переробці хлороксиду цирконію екстракційним розділенням металів на гідрооксид цирконію з вмістом HfO_2 менше 0,05% по відношенню до суми $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, та гідрооксид гафнію (так званий 60%-ий концентрат гафнію) з вмістом від 40 до 60% HfO_2 . Основне обладнання – екстрактор ящиковий восьмиступеневий, реактори емальовані, та нутч-фільтри. Прожарювання гідроксиду цирконію з отриманням ZrO_2 здійснювалося в муфельній печі з площею поду 3 м^2 .

Для вдосконалення технології екстракційного розділення цирконію і гафнію в 1966 році проведена дослідна робота по регенерації органіки. Органіка, що складалася з суміші 50% ТБФ та 50% гасу, після 30 циклів втрачала частково свої властивості. Для їх відновлення в лабораторних та промислових умовах перевірена схема:

- дворазова обробка органіки 7н сірчаною кислотою при співвідношенні об'ємів органіки і кислоти 1:0,5;
- одноразове промивання органіки водою при співвідношенні 1:1;
- дворазове промивання органіки 5% розчином соди при співвідношенні $V_0:V_p = 1:0,5$;
- дворазове промивання органіки водою при співвідношенні $V_0:V_p = 1:1$.

Регенована таким чином органіка придатна для подальшої роботи і витримувала ще 15 повних циклів. Екстракційна установка в 1966 р. працювала ритмічно з продуктивністю 3,6 кг/добу. Ящикові екстрактори, виготовлені з оргскла, відпрацювали близько 7500 годин.

Зростання випуску ZrO_2 , очищеного від гафнію, було забезпечено завдяки реконструкції екстракційного відділення. Додатково встановлені два емальовані реактори ємністю 1200 л, та збірник ємністю 1000 л, а також збудована дво-муфельна прожарювальна піч.

З 1967 року завод став переробляти цирконовий концентрат Верхньодніпровського гірничо-металургійного комбінату в зв'язку з консервацією власного

родовища цирконових руд. Відходи цієї переробки були вторинними видами сировини: хлороксид цирконію (гафнію) – вихідна сировина для виробництва гафнієвої продукції, гідрооксид цирконію – сировина для виробництва ZrO_2 екстракційного і ZrO_2 , очищеного від гафнію. У виробництві гафнієвого концентрату та гідрооксид у цирконію методом екстракційного розділення (переробка хлороксиду цирконію) з метою збільшення випуску гафнієвого концентрату в 1967 році здійснили заміну двох ящикових 4-х ступеневих екстракторів з оргскла на 8-ступеневий екстрактор з титану; впровадили метод двостадійного розчинення хлороксиду цирконію (продуктивність зросла на 20%). Була здійснена також технологія регенерації азотної кислоти $3n$ сірчаною кислотою, що дозволило знизити витрати реактивної HNO_3 на 35,2% у порівнянні з 1966 роком.

В цьому році проведена науково-дослідна робота по отриманню багатих гафнієвих концентратів при реекстракції органічної фази шляхом подвійного розчинення хлороксиду цирконію з виключенням з технології операції виведення I і II промислових вод, які раніше виводилися через низький вміст в них гафнію. Технологія впроваджена у виробництво, що дало можливість підняти продуктивність екстракційного відділення, тобто виробництво багатого гафнієвого концентрату, приблизно на 20%.

За планом впровадження передової технології, затвердженим Головтита-нрідметом, на ДХМЗ в 1967 р. планувалося впровадити екстракційний спосіб отримання ZrO_2 з супутнім вилученням гафнію. На відміну від існуючого на заводі виробництва діоксиду цирконію, очищеного від гафнію методом дробової кристалізації ФЦК, передбачалося впровадити новий спосіб, заснований на екстракційному розділенні діоксиду цирконію та гафнію, що містилися у вихідній сировині – хлороксиду цирконію.

У 1968 році проведена реконструкція дільниці екстракції з метою підвищення її потужності для випуску супутньої продукції – діоксиду цирконію, очищеного від гафнію. Виготовлено і змонтовано 12-ти ступеневий ящиковий екстрактор, що дало змогу більш глибокого розділення діоксиду цирконію і гафнію. Збудовано новий вузол осадження гідрооксид у цирконію і дві муфельні печі для її прожарювання з метою отримання діоксиду Zr , очищеного від гафнію. Змонтована установка для перевірки технології отримання хлороксиду цирконію, збагаченого по гафнію, з відходів виробництва ФЦК.

В 1969-70 рр. проводилася науково-дослідна робота з МІТХТ ім. Ломоносова "Розробка і впровадження екстракційної технології отримання 80-90%-го гафнієвого концентрату та ZrO_2 без гафнію, придатного для виробництва чистого цирконієвого порошку".

В 1970 році разом з ГИРЕДМЕТ проведена дослідно-промислова перевірка екстракційного вилучення гафнію з сірчаноокислих розчинів при виробництві сульфтоцирконату. Встановлена принципова можливість вилучення гафнію з таких розчинів.

Заводською науково-дослідною лабораторією проведена робота по отриманню 99% гафнієвого концентрату методом твердофазної екстракції.

В 1971 році колективом ДХМЗ разом з ІОНХ АН УРСР відпрацьована технологія виробництва діоксиду цирконію, придатного для виробництва порошку металічного цирконію заданої якості, із сірчаноокислих розчинів, які отримували при регенерації органічної фази в процесі екстракційного розділення цирконію і гафнію. Отримані результати, що свідчили про переваги цього методу над сульфатно-флуоридним методом, прийнятим на ДХМЗ. В напівпромислових умовах отримана дослідна партія ZrO_2 .

Заводською дослідною лабораторією проведені роботи по вдосконаленню технології виробництва гафнієвого концентрату. Були встановлені умови послідовної реекстракції гафнію і цирконію з органічної фази протитечійним методом, умови регенерації і насичення органічної фази. Це дозволило провести реконструкцію дільниці екстракційного розділення цирконію та гафнію, та перейти на екстракційний метод виробництва HfO_2 , відмовившись від малопродуктивного йонообмінного.

В 1974 році за договором з ГИРЕДМЕТ проводилася НДР "Вдосконалення екстракційної схеми розділення гафнію і цирконію з метою повнішого вилучення цінних компонентів". Вивчалася можливість екстракційного вилучення гафнію з різних розчинів цирконового виробництва: сульфатних, хлоридних, азотноокислих.

Науково-дослідною лабораторією заводу в 1974 році розроблена і перевірена в напівзаводських умовах технологія очищення гафнієвого концентрату від цирконію методом протитечійної екстракції на 12-ти ступеневому ящиковому екстракторі. Впровадження технології мало призвести до зростання прямого виходу гафнію з хлороксиду. В цьому ж році впроваджено процес регенерації екстрагента і збагачення гафнієвого концентрату на 12-ти ступеневому екстракторі, що дозволило підвищити вилучення гафнію в діоксид гафнію на 2% (абс.) в порівнянні з фактичними даними 1973 року.

Висновки

1. Таким чином, зусиллями радянських, зокрема, українських вчених, в стислі строки вдалося створити нові, оригінальні, технології розділення цирконію і гафнію, що дозволило забезпечити збройні сили та вітчизняну атомну промисловість важливими конструкційними матеріалами. Впровадження цих технологій, їх вдосконалення і заміна відбувалися у відповідності з вимогами часу.

2. Донецький ХМЗ у 1950-1980-х роках був єдиним в країні виробником цирконієвої та гафнієвої продукції, експериментальною базою для розвитку нових технологій і техніки. Фахівцями заводу, його колективом зроблено неоціненний внесок в становлення атомної промисловості СРСР та України.

Список літератури

1. Coster D., Hevesy G. Ber. deut. chem. Ges. – 1923. – № 56. – С. 1503-1508.
2. Каганович С. Я. Цирконий и гафний. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 182 с.
3. Миллер Г. Л. Цирконий: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1955. – 391 с.

4. Металлургия циркония / Под ред. Б. Ластмена и Ф. Керза: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1959. – 419 с.
5. Металлургия гафния / Под ред. Д.Е. Томаса и Е.Т. Хейса: Пер. с англ. – М.: ИЛ. – 1967. – 308 с.
6. Комиссарова Л.Н., Плющев В. Е. Успехи химии. – 1957. – № 25. – С. 1197-1204.
7. Винаров И. В. Современные методы разделения циркония и гафния // Успехи химии. – 1967. – т. XXXVI, вып. 7. – С. 1244-1269.
8. Hopkins B. S. Chapters in the Chemistry of the Less Familiar Elements // Champaign. – 1939. – Vol. II. – С. 78-87
9. Сажин Н. П., Пепеляева Е. А. В кн.: Технология производства материалов, используемых в атомной промышленности // Материалы 9-й конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева 8-20 августа 1955 г. М., 1958. – Т. 8. – С. 647-650.
10. Щорічні звіти по виробничій діяльності Донецького хіміко–металургійного заводу (1953-1978 р.р.). Архів ДХМЗ.
11. Hansen R.S., Gunnar K.J. Am. Chem. Soc. – 1949. – № 71. – С. 4158–4166.
12. Street K., Seaborg G. T.J. Am. Chem. Soc. – 1948. – № 70. – С. 4268–4274.
13. Усовершенствование существующих и опробование новых методов получения двуокиси циркония без примеси гафния и получение двуокиси гафния: Отчет о НИР / ГИРЕДМЕТ. – ИРМ № 01688. – М., 1957. – 147 с.
14. Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология / С.С. Коровин и др. – 1962. – № 5. – С. 231-240.
15. Резник А.М., Розен А.М., Коровин С.С., Апраксин И.А. // Радиохимия. – 1963. – т. 5, Вып. 1. – С. 49-59
16. Юре Ж., Сен-Жам Р. Химия ядерного горючего. – М.: Госхимиздат, 1956. – 516 с.
17. Шека И. А., Войнович Б. А. // Журнал неорганической химии. – 1956. – № 1. – С. 964-972.
18. Дробная кристаллизация: Справочник химика // Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/bse/919.html>
19. Білецький В., Шпильовий К., Шпильовий Л. Внесок донецького хіміко-металургійного заводу в розвиток промислової технології розділення цирконію і гафнію в Україні // Донецький вісник НТШ. – 2017. – т. 44. – С. 206-225.

© Шпильовий Л.В., Білецький В.С., Шпильовий К.Л., 2017

*Надійшла до редколегії 14.09.2017 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. М.І. Сокуром*